

PCT WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08G 63/685, 75/26, 69/26, C07D 211/58

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/49751

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

31. Dezember 1997 (31.12.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/03043

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Juni 1997 (12.06.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 25 287.3

25. Juni 1996 (25.06.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAUSE, Alfred [DE/DE]; Sankt-Klara-Klosterweg 2d, D-67346 Speyer (DE). AUMULLER, Alexander [DE/DE]; Rieslingweg 25, D-67435 Neustadt (DE). TRAUTH, Hubert [DE/DE]; Milanstrasse 6, D-67373 Dudenhofen (DE). LANGGUTH, Ernst [DE/DE]; Am Friedhof 3, D-67281 Kirchheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, IL, JP, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen

(54) Title: POLYCONDENSATES CONTAINING TETRAMETHYLPIPERIDINE GROUPS

(54) Bezeichnung: TETRAMETHYLPIPERIDINGRUPPEN ENTHALTENDE POLYKONDENSATE

(57) Abstract

Polycondensates containing tetramethylpiperidine groups of general formula (I) in which the variables have the following meaning: R1, R2 are hydrogen, C1-C12-alkyl, C2-C4-hydroxyalkyl, C1-C20-alkoxy, oxyl, hydroxyl, allyl, benzyl, formyl or a residue of formula (a), R3 is hydroxy, C1-C12-alkoxy, C3-C8cycloalkoxy, C₃-C₈-cycloalkylmethoxy, phenoxy or a residue (b), R⁴ is hydrogen or a residue (c), R⁵ is -COOR⁸, -COR⁹, -CONR⁹R¹⁰ or cyano, R⁶ is an R⁵ residue, hydrogen or C₁-C₁₂-alkyl, R⁷ is hydrogen, C₁-C₁₂-alkyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C8-cycloalkylmethyl or phenyl, R8 is hydrogen, C1-C8-alkyl, C5-C8-cycloalkyl, C3-C5-alkenyl or phenyl, which can be substituted by one to three methyl or ethyl residues, C1-C4-alkoxy residues, C1-C4-alkoxycarbonyl residues, halogens, hydroxy groups, phenoxy groups, phenyl groups, tolyl residues or xylyl residues, R9, R10 are hydrogen, C1-C12-alkyl, C5-C8-cycloalkyl or phenyl, which can be substituted by one to three methyl or ethyl residues, C1-C4-alkoxy residues, C1-C4-alkoxycarbonyl residues, halogens, hydroxy groups, phenoxy groups, phenyl groups, tolyl residues or xylyl residues, X is oxygen, sulphur or -NR9-, A is C2-C30-alkylene, wherein non-adjacent CH2 groups can be replaced by oxygen, C3-C8-cycloalkylene, C3-C8-cycloalkyl-bismethylene, phenylene, biphenylene or the residues (d), (e), (f), (g) or (h), (i) or (j) in which n means 2 to 12, m means 1 to 2 000 and o means 2 or 3.

(57) Zusammenfassung

Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate der allgemeinen Formel (I), in der die Variablen die folgende Bedeutung haben: R¹, R² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, Oxyl, Hydroxyl, Allyl, Benzyl, Formyl oder ein Rest der Formel (a), R³ Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₃-C₆-Cycloalkylmethoxy, Phenoxy oder ein Rest (b), R⁴ Wasserstoff oder ein Rest (c), R⁵ -COOR⁶, -CONR⁶R¹o oder Cyano, R⁶ ein Rest R⁵, Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl, Rⁿ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl, R⁶ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkoxycarbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen, Phenoxygruppen, Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylylreste substituiert sein kann, R⁶, R¹o Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei Methyl- oder Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste, C₁-C₄-Alkoxycarbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen, Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylylreste substituiert sein kann, X Sauerstoff, Schwefel oder -NR⁶-, A C₂-C₃o-Alkylen, wobei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, C₃-C₆-Cycloalkylen, C₃-C₆-Cycloalkyl-bismethylen, Phenylen, Biphenylen oder Reste (d), (c), (f), (g) oder (h), (i) oder (j), in denen n 2 bis 12, m 1 bis 2000 und o 2 oder 3 bedeuten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Pinnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadachikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	ÜA	Ukraine
BR	Brasilien	IL.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	[sland	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	[T	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	2	ZIIIOZOWE
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tachechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate der allgemeinen Formel I

10
$$R^{3} = C = CH - N - (CH_{2})_{n} - N - CH = C - C - X - A - X - R^{4}$$

$$H_{3}C = CH_{3} H_{3}C = CH_{3}$$

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

20 R^1 , R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, Oxyl, Hydroxyl, Allyl, Benzyl, Formyl oder ein Rest der Formel

$$-C = CH - R^5$$

$$\begin{vmatrix} & & & \\ &$$

 R^3 Hydroxy, $C_1 \cdot C_{12} \cdot Alkoxy$, $C_3 \cdot C_8 \cdot Cycloalkoxy$, $C_3 \cdot C_8 \cdot Cycloalkoxy$, Phenoxy oder ein Rest

___ X ___ A ___ XH

R4 Wasserstoff oder ein Rest

45 R⁵ -COOR⁸, -COR⁹, -CONR⁹R¹⁰ oder Cyano,

- R^6 ein Rest R^5 , Wasserstoff oder $C_1 C_{12} Alkyl$,
- R^7 Wasserstoff, $C_1 C_{12} Alkyl$, $C_3 C_8 Cycloalkyl$, $C_3 C_8 Cycloalkyl$, $C_3 C_8 Cycloalkyl$, alkylmethyl oder Phenyl,
- R8 Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei Methyl- oder Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste, C₁-C₄-Alkoxycarbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen, Phenoxygruppen, Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylylreste substituiert sein kann,
- R⁹, R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei Methyl- oder Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste, C₁-C₄-Alkoxycarbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen, Phenoxygruppen, Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylylreste substituiert sein kann,
 - X Sauerstoff, Schwefel oder -NR9-
- 20 A C_2-C_{30} -Alkylen, wobei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, C_3-C_8 -Cycloalkylen, C_3-C_8 -Cycloalkyl-bismethylen, Phenylen, Biphenylen oder folgende Reste

H₃C
$$CH_3$$
 H_3C CH_3 CH_2 CH_2 CH_3 C

35

15 in denen

n 2 bis 12

m 1 bis 2 000 und

20 · 2 oder 3

bedeuten.

25 Weiterhin betrifft die Erfindung Tetramethylpiperidingruppen enthaltende 2-Methyl-3-aminoacrylate der allgemeinen Formel II

in welcher die Variablen die oben angegebene Bedeutung haben, die Herstellung der Polykondensate I und der Tetramethylpiperidin-

- 40 gruppen enthaltenden 2-Methyl-3-aminoacrylate, die Verwendung der Polykondensate zum Stabilisieren von organischem Material sowie gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiertes organisches Material, welches die Polykondensate I enthält.
- 45 Organisches Material; insbesondere Kunststoffe und Lacke, wird bekanntermaßen schnell durch die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme zerstört. Diese Zerstörung zeigt sich üblicherweise in

Vergilbung, Verfärbung, Rißbildung oder Versprödung des Materials. Mit Lichtschutzmitteln und Stabilisatoren soll daher ein zufriedenstellender Schutz gegen die Zerstörung von organischem Material durch Licht, Sauerstoff und Wärme erzielt werden.

5

Aus WO-9311111 sind Tetramethylgruppen enthaltende Polykondensate bekannt, die β -Aminoacrylsäureestergruppen enthalten und als Stabilisatoren für organisches Material, insbesondere für Kunststoffe, Verwendung finden.

10

Die bekannten Tetramethylgruppen enthaltenden Polykondensate lassen jedoch hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit verschiedenen Kunststoffen sowie besonders hinsichtlich der Dauer ihrer Schutzwirkung noch zu wünschen übrig.

15

Die Aufgaben der vorliegenden Erfindung war es daher, Stabilisatoren für organisches Material bereitzustellen, welche einen wirkungsvolleren Schutz mit sich bringen und insbesondere eine lange Schutzwirkung aufweisen.

20

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen Polykondensate der allgemeinen Formel I gefunden.

Als C₁-C₁₂-Alkylreste für R¹, R², R⁶, R⁷, R⁹ und R¹⁰ kommen

25 beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Amyl, iso-Amyl, sec.-Amyl, tert.-Amyl, Neopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, und n-Dodecyl in Betracht.

30

Als C_1 - C_8 -Alkylreste R^8 kommen z. B. die entsprechenden oben genannten Alkylreste in Betracht.

Geeignete C₁-C₂₀-Alkoxygruppen für R¹, R² und R³ enthalten

35 beispielsweise die oben genannten Alkylreste sowie n-Tridecyl,
iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder Eicosyl sowie deren verzweigte
Isomere oder auch Gemische verschiedener dieser Alkylreste.

40 Als C_3 - C_8 -Cycloalkylgruppen für R^7 und R^8 kommen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl in Betracht. Auch als Cycloalkoxygruppen für R^3 , als Cycloalkylmethoxygruppen für R^3 sowie als Cycloalkylmethylgruppen für R^7 kommen Reste in Betracht, welche diese Cycloalkylgruppen 45 enthalten.

Als Reste R^9 und R^{10} kommen beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl in Betracht.

Als C_3 - C_5 -Alkenylgruppen für R^8 kommen beispielsweise die ver- S_5 schiedenen isomeren Propenyl-, Butenyl- und Pentenylreste in Betracht.

Als Reste R² und R² kommen weiterhin C_2 - C_4 -Hydroxyalkylreste in Betracht, wie die verschiedenen Isomere von Hydroxyethyl, 10 Hydroxypropyl und Hydroxybutyl.

Als Brückenglieder A kommen beispielsweise $C_2 \cdot C_{30} \cdot Alkylen$, wie besonders Ethylen und die linearen Isomere von Butylen, Hexylen, Octylen, Decylen und Dodecylen in Betracht. Besonders bevorzugt

15 ist der 1,2-Ethylen- und der Hexamethylenrest. Bevorzugter Cycloalkylenrest A ist der Cyclohexylenrest.

Bevorzugte Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate I sind solche, in denen R^1 und R^2 Wasserstoff, Methyl, Formyl, 20 Oxyl oder einen Rest der Formel -CR6=CH-R5 bedeuten.

Weiterhin sind Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate I bevorzugt, in denen m eine Zahl zwischen 3 und 150 ist.

25

Ebenfalls bevorzugt sind Polykondensate I, in denen A C_2 - C_{20} -Alkylen oder eine Gruppe

30

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

35

bedeutet.

Als synthetische Vorstufen für die Polykondensate I können Tetra40 methylpiperidingruppen enthaltende 2-Methyl-3-aminoacrylate der
allgemeinen Formel II dienen. Von den 2-Methyl-3-aminoacrylatderivaten II sind solche bevorzugt, in denn R⁷ Wasserstoff oder
C1-C12-Alkyl bedeutet.

PCT/EP97/03043

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Tetramethylgruppen enthaltenden 2-Methyl-3-aminoacrylaten der allgemeinen Formel II ist dadurch gekennzeichnet, daß man Tetramethylpiperidin enthaltende Diamine der allgemeinen Formel III

5

10

$$H - N - (CH_2)_n - N - H$$
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3

15 mit 2-Formylpropionsäurederivaten der allgemeinen Formel IV

$$O = C - CH - C - OR^7$$
IV

20

umsetzt.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in einem organischen Lösungs25 mittel durchgeführt, welches gleichzeitig als Wasserschlepper
dient. Durch azeotrope Destillation wird die Kondensation unterstützt. Temperatur und Druck sind für die Reaktion keine
kritischen Parameter. Die Reaktion wird üblicherweise zwischen
20 und 150°C durchgeführt, vorzugsweise bei der Siedetemperatur
30 des Azeotrops.

Als inerte organische Lösungsmittel für diese Umsetzung kommen z. B. Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Nitrobenzol oder Dichlorbenzol, Ether wie Glykoldimethylether, 35 Glykoldiethylether oder Methyl-tert.-butylether, Etherole wie Glykolmonomethylether, Glykolmonoethylether oder Glykolmonobutylether, Amide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid, Ester wie Essigsäurebutylester, Essigsäureethylester, Propionsäuremethylester, Benzoesäuremethylester oder Benzoesäureethylester oder 40 Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-

Unter den Reaktionsbedingungen wird der Piperidinstickstoff nicht zur Reaktion gebracht. Die Einführung der Substituenten R¹ und R² 45 kann daher auch nach der Umsetzung mit der Verbindung IV erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung mit Acetylencarbonsäurestern, wie in DE-A-4140304 beschrieben, durch Alkylierung mit Alkyl-

Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol oder Glykol in Betracht.

halogeniden, beispielsweise unter den Bedingungen der Leukart-Wallach-Reaktion, durch Formylierung mit Ameisensäure/Essigsäureanhydrid oder durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid zum N-Oxyl.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Tetramethylpiperidingruppen enthaltenden Polykondensaten I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II

20 mit Verbindungen der allgemeinen Formel V

25 in der die Variablen die oben angegebene Bedeutungen haben, in der Schmelze oder in einem inerten Lösungsmittel umsetzt und dabei die entstehenden flüchtigen Produkte R⁷OH abdestilliert.

Diese Kondensationsreaktion kann z. B. wie die oben geschilderte 30 Reaktion in den genannten inerten organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Reaktion jedoch in der Schmelze bei Temperaturen von 120° - 260°C, besonders bevorzugt bei 160° - 240°C in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt.

- 35 Als Katalysator sind beispielsweise Tetraalkylorthotitanate, Zinn-Verbindungen wie Dialkylzinnacetat oder Zinnoxid, basische Verbindungen wie Alkalimetallalkoholate, insbesondere Natriummethylat sowie Lithium- oder Natriumamid geeignet.
- 40 Die Katalysatoren werden üblicherweise in Konzentrationen zwischen 0,01 und 10 mol-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 mol-%, jeweils bezogen auf die Molmenge der Komponente II, eingesetzt.

Die Polykondensationsreaktion kann z.B. in üblichen Rühr-45 reaktoren durchgeführt werden. Bevorzugt nimmt man die Umsetzung jedoch in Knetern oder Ein- oder Doppelschneckenextrudern vor. Die bei der Reaktion entstehenden Reaktionsprodukte wie Methanol oder Ethanol werden dabei vorzugsweise kontinuierlich, unter Normaldruck oder unter vermindertem Druck, abdestilliert.

Die erfindungsgemäßen Polykondensate I finden Verwendung als 5 Stabilisatoren von organischem Material gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Polykondensate I zur Stabilisierung von Kunststoffen und Lacken.

10

Die erfindungsgemäßen Polykondensate zeichnen sich neben ihrer geringen Migrationsneigung insbesondere durch ihre gute Kompatibilität mit verschiedenen Kunststoffen sowie durch die lange Dauer ihrer Schutzwirkung aus.

15

Beispiele

Beispiel 1:

. 20 Herstellung der Verbindung

30

394 g N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexandiamin wurden in 1500 ml Toluol bei 60°C gelöst. Dann wurden langsam 255 g 2-Formylpropionsäuremethylester zudosiert, wobei die Innentemperatur kräftig anstieg. Nach Zulaufende wurden weitere 3 Stunden 35 am Wasserauskreiser gekocht, wobei insgesamt 36 ml Wasser abgetrennt wurden. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 10°C abgekühlt, das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit 500 ml Petrolether gewaschen und anschließend im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Rohausbeute betrug 535 g. Nach Umkristallisation aus 40 Essigester erhielt man 511 g farbloses Wertprodukt

Ausbeute 87 % Schmelzp. 163 - 164°C

Beispiel 2:

Herstellung der Verbindung

59 g der Verbindung aus Beispiel 1 wurden in 100 ml Ethanol gelöst und auf 50°C erwärmt. Dann wurden 24 g Propiolsäureethylester zugetropft und weitere fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das auskristallisierte Produkt abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Man erhielt 71,2 g Rohprodukt (Schmelzp. 160 - 162°C), welches aus Methanol umkristallisiert wurde.

25

Ausbeute: 72 %

Schmelzp. 163 - 164°C

Beispiel 3:

30

Herstellung der Verbindung

MeO₂C
$$N$$
 CH_3 CH

29,5 g der Verbindung aus Beispiel 1 wurden mit 23,0 g Ameisen-45 säure vermischt und 20 min gerührt, wobei die Temperatur auf 36°C anstieg. Dann wurden 9,72 g 37%ige Formaldehydlösung langsam zugetropft. Anschließend wurde noch zwei Stunden bei 95 - 100°C gerührt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 150 ml Eiswasser
5 zugesetzt, der pH-Wert mit 10%iger Natronlauge auf 9,5 eingestellt und zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Chromatografie an Kieselgel gereinigt. Man erhielt 16 g eines leicht gelblichen Öles.

10

Beispiel 4

Herstellung des Polykondensats

25 20,5 g der Verbindung aus Beispiel 1, 5,9 g 1,6-Hexandiol und 0,1 g Natriummethylat wurden für 1 Stunde bei 1900 unter Abdestillieren der flüchtigen Reaktionsprodukte gerührt. Die erstarrte Produktschmelze wurde aufgemahlen. Man erhielt 29 g Polymer.

30

Analog wurden die folgenden Beispielversuche durchgeführt

	Beispiel	Reaktionszeit [Stunden]	Temperatur [°C]	k-Wert [2%ig; CH ₂ Cl ₂)	Molmasse osmometrisch
35	4	1	190	13,9	1200
33	5	4	190	15,5	1700
	6	7	160	16,8	2300
	7	1	220	24,9	4000
!	8	7	220	29,5	7600
40	9	7	190	21,6	3300
	10	4	160	19,9	2600
	11	4 + 1 (50mbar)	160	27,3	6400

Beispiel 12

Vergleichsversuch

5 0.1 Gew.-% des Stabilisators aus Beispiel 7 bzw. 0.1 Gew.-% der Verbindung

10
$$C-CH = CH-N-(CH_2)_6 - N-CH = CH-C-O-(CH_2)_6-O$$
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH

(Herstellung siehe DE-A-4139606) wurden in Polyethylen vom Typ

20 Lupolen® 1840 D (Hersteller BASF AG, Ludwigshafen) durch einmaliges Extrudieren bei 220°C Massetemperatur im Polymer gelöst und das anfallende Granulat zu einer 200 μm dicken Folie bei 220°C verpresst. Die Folienprüfkörper wurden in einem Schnellbewitterungsgerät vom Typ Xenotest 1200 auf ihre Licht- und Wetterechtbeit getestet. Ein Maß für den photooxidativen Abbau des Polyme-

ren ist die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Prüfkörpers von der Bewitterungszeit. Gemessen wird die Zeit bis zur Versprödung der Folie. Die Vergleichsverbindung war bereits nach 3000 Stunden, die Verbindung aus Beispiel 7 erst nach 4000 Stun-

30 den versprödet.

35

40

20

25

30

Patentansprüche

Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate der
 allgemeinen Formel I

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

 R^1, R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, Oxyl, Hydroxyl, Allyl, Benzyl, Formyl oder ein Rest der Formel

 R^3 Hydroxy, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_3 - C_8 -Cycloalkoxy, C_3 - C_8 -Cycloalkylmethoxy, Phenoxy oder ein Rest

R4 Wasserstoff oder ein Rest

35
$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

R⁵ -COOR⁸, -COR⁹, -CONR⁹R¹⁰ oder Cyano,

45 R^6 ein Rest R^5 , Wasserstoff oder $C_1 - C_{12} - Alkyl$,

- R^7 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkylmethyl oder Phenyl,
- R8 Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl,

 C₃-C₅-Alkenyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei

 Methyl- oder Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste,

 C₁-C₄-Alkoxycarbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen,

 Phenoxygruppen, Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylyl
 reste substituiert sein kann,
- 10

 R⁹, R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder
 Phenyl, welches durch ein bis drei Methyl- oder
 Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste, C₁-C₄-Alkoxycarbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen, Phenoxygruppen,
 Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylylreste substituiert sein kann,
 - X Sauerstoff, Schwefel oder -NR9-
- 20 A C_2 - C_{30} -Alkylen, wobei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, C_3 - C_8 -Cyclo-alkylen, C_3 - C_8 -Cycloalkyl-bismethylen, Phenylen, Biphenylen oder folgende Reste

H₃C
$$CH_3$$
 H_3C CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 C

35

$$-CH_{2}-CH_{2}-N-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{3}$$

$$-CH_{3}-CH_{3}$$

$$-CH_{3}-CH_{3}$$

$$-CH_{3}-CH_{3}$$

$$-CH_{3}-CH_{3}$$

$$-CH_{3}-CH_{3}$$

15 in denen

n 2 bis 12

m 1 bis 2 000 und

o 2 oder 3

bedeuten.

- 25 2. Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate nach Anspruch 1, in denen \mathbb{R}^1 und \mathbb{R}^2 Wasserstoff, Methyl, Formyl, Oxyl oder einen Rest der Formel $-\mathbb{CR}^6=\mathbb{CH}-\mathbb{R}^5$ bedeuten.
- Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate nach
 Anspruch 1 oder 2, in denen m eine Zahl zwischen 3 und 150 ist.
- Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen A C₂-C₂₀-Alkylen oder eine
 Gruppe der Formel

bedeutet.

5. Tetramethylpiperidingruppen enthaltende 2-Methyl-3-aminoacrylate der allgemeinen Formel II

in welcher die Variablen die oben angegebene Bedeutung haben.

- 6. Tetramethylpiperidingruppen enthaltende 2-Methyl-3-aminoacry-late nach Anspruch 5, in denen R^7 Wasserstoff oder $C_1 \cdot C_{12} \cdot Alkyl$ bedeutet.
- Verfahren zur Herstellung von Tetramethylpiperidingruppen enthaltenden 2-Methyl-3-aminoacrylaten der allgemeinen Formel II gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Tetramethylpiperidin enthaltende Diamine der allgemeinen Formel III

25
$$H = N - (CH2)n - N - H$$

$$H_{3}C \downarrow_{R_{1}} CH_{3} H_{3}C \downarrow_{R_{2}} CH_{3}$$

$$CH_{3} H_{3}C \downarrow_{R_{1}} CH_{3}$$

$$CH_{3} H_{3}C \downarrow_{R_{2}} CH_{3}$$

mit 2-Formylpropionsäurederivaten der allgemeinen Formel IV

umsetzt.

40 8. Verfahren zur Herstellung von Tetramethylpiperidingruppen enthaltenden Polykondensaten I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II gemäß Anspruch 5

5

mit Verbindungen der allgemeinen Formel V

- in der die Variablen die oben angegebenen Bedeutungen haben, in der Schmelze oder in einem inerten Lösungsmittel umsetzt und dabei die entstehenden flüchtigen Produkte R⁷OH abdestilliert.
- 20 9. Verwendung der Polykondensate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zum Stabilisieren von organischem Material gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.
- 10. Verwendung der Polykondensate nach Anspruch 9 zum Stabilisie-25 ren von Kunststoffen und Lacken.
 - 11. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiertes organisches Material enthaltend als Stabilisatoren Polykondensate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in zur Stabilisierung geeigneter Menge.

35

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

int ional Application No PCT/EP 97/03043

A CLASS	SEICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	CO8G63/685 CO8G75/26 CO8G69	/26 C07D211/58	
	ha laterantica di Ordani Ottoriti atia (ICO) ante hatta atianal alematica	action and IRC	
	to International Patent Classification (IPC) or to both national classifi S SEARCHED	cator sid ir d	
	ocumentation searched (classification system followed by classifica	tion symbols)	
IPC 6	C08G C07D		
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields sea	rched
Eleatronic d	data base consulted during the international search (name of data be	ase and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to olaim No.
A	DE 41 39 606 A (BASF) 3 June 199 cited in the application see the whole document	93	1-3,9-11
			-
			4
	·		
	•		
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	ı annex.
° Special ca	tegories of cited documents :	"T" later document published after the intern	
	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with t cited to understand the principle or the invention	
"E" earlier o	document but published on or after the international late	*X* document of particular relevance; the of cannot be considered novel or cannot	
"L" docume	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the doc "Y" document of particular relevance; the ol	ument is taken alone
	n or other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inv document is combined with one or mo	entive step when the e other such doou-
other n	means ant published prior to the international filing date but	ments, such combination being obviou in the art.	·
later th	nan the priority date claimed	*&* document member of the same patent for	
vate of the s	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sear	
1	October 1997	2 4. 10. 97	
Name and n	naiting address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized afficer	
	NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Decocker, L	
	Fax: (+31-70) 340-3016	, Josephan ,	į.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Ional Application No PCT/EP 97/03043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4139606 A	03-06-93	WO 9311111 A	10-06-93
		EP 0614458 A	14-09-94
		JP 7501530 T	16-02-95
		US 5504211 A	02-04-96

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03043

		701/11 37	, 55545
A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08G63/685 C08G75/26 C08G69/2	26 C07D211/58	· <u>-</u> -
Nach der in	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	aifikation und der IPK	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	RCHIERTE GEBIETE	···	
Recherchie IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C08G C07D	ie)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategone°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	DE 41 39 606 A (BASF) 3.Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	3	1-3,9-11
			N.
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber r "E" ätteres Anme "L" Veröffe schei ander soll o	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen intlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst em oder nach dem internationalen iddedatum veröffentlicht worden ist intlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ernen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie international).	*T' Spätere Veröffentlichung, die nach den oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kolliciert, sondern nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist *X' Veröffentlichung von besonderer Bede- kann allein aufgrund dieser Veröffentli- erfinderischer Tätigkeit beruhend betri "Y' Veröffentlichung von besonderer Bede- kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit werden, wenn die Veröffentlichung mit	t worden ist und mit der r zum Verständn is des der coder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung ohung nicht als neu oder auf schlet werden utung; die beanspruchte Erfindung reit beruhend betrachtet
O Veröffe eine E *P* Veröffe	sultiohung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Intlichung, die vor dem internationalen Armeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselber	i Verbindung gebracht wird und i naheliegend ist i Patentfamilie ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	echerchenberichts
1	.0ktober 1997	2 4. 10. 97	7
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Bevollmächtigter Bediensteter Decocker, L	
	Fax; (+31-70) 340-3016	, , , , -	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir. ationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03043

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der	Mitglied(er) der	Datum der
	Veröffentlichung	Patentfamilie	Veröffentlichung
DE 4139606 A	03-06-93	W0 9311111 A EP 0614458 A JP 7501530 T US 5504211 A	10-06-93 14-09-94 16-02-95 02-04-96

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)